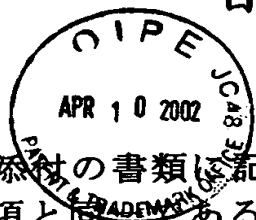


6552  
10/028,991

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年11月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-364641

[ ST.10/C ]:

[ JP2001-364641 ]

出 願 人

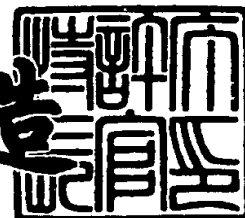
Applicant(s):

株式会社日本自動車部品総合研究所  
株式会社デンソー

2002年 1月11日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3113917

【書類名】 特許願

【整理番号】 TIA1946

【提出日】 平成13年11月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 41/08

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

    【氏名】 角谷 篤宏

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

    【氏名】 藤井 章

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

    【氏名】 安田 悦朗

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

    【氏名】 進藤 仁志

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

    【氏名】 山本 孝史

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

    【氏名】 片岡 拓実

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

【氏名】 長屋 年厚

【特許出願人】

【識別番号】 000004695

【氏名又は名称】 株式会社日本自動車部品総合研究所

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【代理人】

【識別番号】 100067596

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 求馬

【電話番号】 052-683-6066

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-399948

【出願日】 平成12年12月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006334

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105130

【包括委任状番号】 9105118

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 低温焼成化誘電体セラミックス、積層型誘電体素子、誘電体セラミックスの製造方法および助剤酸化物

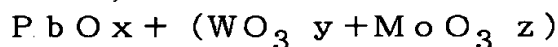
【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $ABO_3$  型の誘電体セラミックス組成を有し、Bサイトを1とした時に、Aサイトに0.9モル比以上の鉛を含有する組成物を主成分とするとともに、タングステンおよびモリブデンのうち少なくとも1種を含有し、焼成後の密度が  $7.5 \text{ g/cm}^3$  以上で、かつタングステンとモリブデンの合計の含有量が、鉛を1とした時に0.37モル比より小さいことを特徴とする低温焼成化誘電体セラミックス。

【請求項 2】 タングステンおよびモリブデンが、誘電体セラミックスの粒内よりも粒界において高濃度に配置されている請求項 1 記載の低温焼成化誘電体セラミックス。

【請求項 3】 上記請求項 1 または 2 のいずれか記載の低温焼成化誘電体セラミックスの層間に、銅を主成分とする融点が  $1083^\circ\text{C}$  以下の電極層、または、銀ないし銀とパラジウムを主成分とする電極層を介在させた積層構造を有する積層型誘電体素子。

【請求項 4】 上記請求項 1 または 2 のいずれか記載の低温焼成化誘電体セラミックスを製造する方法であって、鉛酸化物に、タングステンおよびモリブデンのうち少なくとも1種の酸化物を下記の配合比率で配合した助剤酸化物を用い



ただし、 $x + y + z = 1$ 、 $0.005 < y + z < 0.4$ 、 $y, z \geq 0$

$ABO_3$  型の誘電体セラミックス組成を有し、Bサイトを1とした時に、Aサイトに0.9モル比以上の鉛を含有する組成物を主成分とする誘電体セラミックスの原料混合物または仮焼物に、上記助剤酸化物を0.05モル%～20モル%の割合で添加配合し、混合、成形、焼成することを特徴とする誘電体セラミックスの製造方法。

【請求項 5】 上記助剤酸化物を、鉛酸化物にタングステンおよびモリブデ

ンのうち少なくとも1種の酸化物を乾式または湿式混合するか、あるいは、乾式または湿式混合し、仮焼成した後、粉碎することにより得る請求項4記載の誘電体セラミックスの製造方法。

【請求項6】 上記誘電体セラミックスの原料混合物を調合する工程において、上記原料混合物中の鉛原料の量を、上記助剤酸化物の酸化鉛からの供給分を減じた量とする請求項4または5記載の誘電体セラミックスの製造方法。

【請求項7】 上記誘電体セラミックスの自己収縮率3%となる温度から収縮完了温度までの間に融点を有する上記助剤酸化物を用いる請求項4ないし6のいずれか記載の誘電体セラミックスの製造方法。

【請求項8】 上記誘電体セラミックスをシート状に成形する際、原料粉または原料粉を仮焼した仮焼成粉に上記助剤酸化物を添加したシートを用いて、これに電極層を印刷、積層し、同時焼成する請求項5ないし7のいずれか記載の誘電体セラミックスの製造方法。

【請求項9】 セラミックスを焼結する際の助剤として用いられる助剤酸化物であって、鉛酸化物に、タングステンおよびモリブデンのうち少なくとも1種の酸化物を配合してなり、タングステンおよびモリブデンの合計含有量が0.5モル%より大きく40モル%より小さいことを特徴とする助剤酸化物。

【請求項10】 セラミックスを焼結する際の助剤として用いられる助剤酸化物であって、鉛酸化物に、タングステンおよびモリブデンのうち少なくとも1種の酸化物を配合した混合物を仮焼してなり、タングステンおよびモリブデンの合計含有量が0.5モル%より大きく40モル%より小さいことを特徴とする助剤酸化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、鉛を組成中に含む誘電体セラミックス、特に低温焼結が可能な誘電体セラミックスとその製造方法、および低温焼結を可能とするための助剤酸化物に関する。

【0002】

## 【従来の技術】

PZT（チタン酸ジルコン酸鉛）系の誘電体セラミックスは、圧電トランス、圧電アクチュエータ等の材料として有用であるが、焼成温度が高温であると、酸化鉛（PbO）が蒸発して所望の焼結体組成が得られないおそれがある、内部電極材料として高価な白金（Pt）等の高融点金属を使用する必要がありコスト高となる、といった不具合がある。このため、誘電体セラミックスを低温焼結させる技術が、従来より、種々検討されており、大きく下記の3つの方法が知られている。

①ガラスを添加する方法

②誘電体の仮焼成粉を微粒化する方法

③誘電体の液相生成酸化物を低融点化する方法

## 【0003】

このうち、誘電体材料に低融点のガラス質を添加して焼結温度を低下させる①の方法は、焼結温度を低くする効果は高いが、誘電体組成にガラスを添加することによって誘電率が低くなる。また、強度の弱いガラス質が混在すると、製品強度が低下するといった問題点がある。

## 【0004】

②の方法は、誘電体の仮焼成粉を媒体攪拌ミル等で微粒化することにより、粒子の反応性を向上させ、低温での焼成を可能にする方法で、例えば、特開平7-277822号公報、特開平8-104568号公報、特開平9-278535号公報に記載がある。しかしながら、一般にPZT系材料の焼成温度は1200～1100℃程度であり、②の方法により低温化できる温度の幅は、高々100℃程度である。例えば、安価な銀（Ag単体）を電極材料として使用するには、焼成温度が950℃以下であることが必要であり、また、Pdを含むAgの場合にも980℃以下が必要である。従って、②の方法では、焼成温度を低温化する効果が十分ではない。

## 【0005】

③の方法は、誘電体の焼成時に液相を形成する液相生成酸化物を低融点化する方法である。PZTを例に挙げると、仮焼成後の組成は、チタン酸鉛（PbTi

$\text{O}_3$ ) とジルコン酸鉛 ( $\text{PbZrO}_3$ ) とチタン酸ジルコン酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ ) の混合物となっており、仮焼成時に  $\text{PbTiO}_3$  と  $\text{PbZrO}_3$  の生成反応に与かれなかった僅かな  $\text{PbO}$  が、焼成工程で液相を形成する。この液相が順次  $\text{PbTiO}_3$  と  $\text{PbZrO}_3$  に接触、反応して、 $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$  の焼成が進むと考えられ、原料粉末の調合段階で、 $\text{PbO}$  を低融点化する酸化物を添加し、より低温で液相を形成することにより、低温焼結を可能にしている。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、③の方法では、液相生成酸化物、すなわち  $\text{PbTiO}_3$  と  $\text{PbZrO}_3$  の生成反応に与かれなかった  $\text{PbO}$  の量を制御できない。このため、僅かな製造条件の変化で焼結温度が変化するという問題が生じる。また、焼成時の  $\text{PbO}$  と低融点酸化物の比によって液相生成温度が変化するが、この比の制御ができないために、誘電体の焼結を効果的に促進する温度に制御できない。さらに、添加する酸化物が焼成後に誘電体組成と関係のない粒界にあればよいが、誘電体組成に入り込む可能性があり、焼成体への残留量が多いと性能の低下が問題となる懸念がある。

## 【0007】

本発明者等は、上記問題点に着目し、従来より低温での焼成が可能な誘電体セラミックスを得ること、かつ、液相の生成量等を制御して誘電体の焼結温度を制御可能とし、しかも焼成後の誘電体組織に添加物が入り込んで誘電体の性能が損なわれるのを防止することを目的とする。また、このような誘電体セラミックスを得るための助剤酸化物を実現し、そして、この助剤酸化物を用いて制御性よく高性能の誘電体を製造することを目的とする。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明による請求項1の発明は、 $\text{ABO}_3$  型の誘電体セラミックス組成を有し、Bサイトを1とした時に、Aサイトに0.9モル比以上の鉛を含有する組成物を主成分とする低温焼成化誘電体セラミックスで、タングステンおよびモリブデ

ンのうち少なくとも1種を含有する。その焼成後の密度は $7.5 \text{ g/cm}^3$  以上であり、かつタングステンとモリブデンの合計の含有量が、鉛を1とした時に0.37モル比より小さいことを特徴とする。

## 【0009】

本発明の低温焼成化誘電体セラミックスにおいて、タングステンとモリブデンは、助剤酸化物として添加される。誘電体セラミックスの焼成を行うと、これら助剤酸化物が $730^\circ\text{C}$ から $980^\circ\text{C}$ 前後で融点に達し、セラミックス組成中に液相を形成する。液相はセラミックス粒子間の物質移動の経路を提供し、粒子間の反応、粒子成長を促進して、低温での焼結を可能にする。タングステンとモリブデンは、誘電体セラミックスに含まれる鉛と酸化物の状態で互いに共晶関係にあり、これらの混合物からなる助剤酸化物を用いると、その配合割合によって液相生成温度を、また、その添加量によって液相生成量を制御することができるので、焼結温度の制御が容易になる。また、液相は粒子成長とともに粒界へ押し出されて、別の粒子間に移動し、セラミックスの焼結が進んで焼結体表面に達すると取り除かれる。

## 【0010】

よって、従来より低温での焼結を実現し、かつ焼成後の密度を $7.5 \text{ g/cm}^3$  以上と高くできる。鉛は蒸発しやすいので、焼成後の組成変化の問題があるが、焼結温度を低くして組成変化を防止する効果が得られ、助剤酸化物に鉛を添加すれば、鉛の供給源としても有用である。また、鉛に対するタングステンとモリブデンの合計の含有量を0.37モル比以下に規定することで、助剤酸化物の残留等によるセラミックス性能の低下を抑制することができる。さらに、 $980^\circ\text{C}$  以下での収縮完了は、Ag-Pdや、Ag単体、Cu合金等の低融点の内層電極の使用を可能とし、コストが低減できる。

## 【0011】

請求項2の発明において、タングステンおよびモリブデンは、誘電体セラミックスの粒内よりも粒界において高濃度に配置される。タングステンおよびモリブデンは助剤酸化物として添加されて、粒界により多く存在するため、誘電体性能への影響を小さくできる。

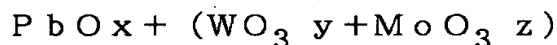


## 【0012】

請求項3は積層型誘電体素子の発明で、上記低温焼成化誘電体セラミックスの層間に、銅を主成分とする融点が1083℃以下の電極層、または、銀ないし銀とパラジウムを主成分とする電極層を介在させた積層構造を有する。上記請求項1～3の誘電体セラミックスを用いることでは、これら低融点の電極層との同時焼結が可能になり、素子の製造コストを大きく低減できる。

## 【0013】

請求項4の発明は、上記低温焼成化誘電体セラミックスを製造する方法であって、鉛酸化物に、タングステンおよびモリブデンのうち少なくとも1種の酸化物を下記の配合比率で配合した助剤酸化物を用いる。



ただし、 $x + y + z = 1$ 、 $0.005 < y + z < 0.4$ 、 $y, z \geq 0$

この助剤酸化物を、 $\text{ABO}_3$ 型の誘電体セラミックス組成を有し、Bサイトを1とした時に、Aサイトに0.9モル比以上の鉛を含有する組成物を主成分とする誘電体セラミックスの原料混合物または仮焼物に、0.05モル%～20モル%の割合で添加配合し、混合、成形、焼成する。

## 【0014】

焼成工程において、上記配合の助剤酸化物は、730℃から980℃前後で融点に達し、セラミックス組成中に液相を形成する。液相はセラミックス粒子間の物質移動の経路を提供し、粒子間の反応、粒子成長を促進して、低温での焼結を可能にする。本発明の助剤酸化物は、 $\text{PbO}$ と $(\text{WO}_3 + \text{MoO}_3)$ の配合割合を上記範囲とすることによって液相生成温度を低くし、また、上記添加量範囲とすることによって液相生成量を制御して、低温での焼結を可能とする。液相は粒子成長とともに粒界へ押し出されて、別の粒子間に移動し、セラミックスの焼結が進んで焼結体表面に達すると取り除かれる。

## 【0015】

上記助剤酸化物を添加して焼成した誘電体セラミックスは、酸化鉛が蒸発しない低温で焼結され、かつ助剤酸化物が粒内にほとんど残留しないので、所望の誘電特性が得られる。特に、添加量が0.05～20モル%の範囲で、誘電特性や

強度を保持しつつ焼結温度を低くする効果が得られる。また、仮焼成後の仮焼成粉に対して上記助剤酸化物を添加すると、仮焼成粉に対する助剤酸化物の量の制御等が容易になり、 $PbO$ と $WO_3$ を所定比とした助剤酸化物を仮焼成粉に均一に分散させ、所望の温度で液相を生成させて、より制御性よく焼成を行うことができる。

## 【 0 0 1 6 】

請求項5の方法は、上記助剤酸化物を、鉛酸化物にタングステンおよびモリブデンのうち少なくとも1種の酸化物を乾式または湿式混合するか、あるいは、乾式または湿式混合し、仮焼成した後、粉碎することにより得る。 $PbO$ と $WO_3$ 、 $MoO_3$ は各粉末を混合しただけでもよいが、仮焼して固溶体とするとより安定した制御が可能になる。

## 【 0 0 1 7 】

請求項6の方法では、上記誘電体セラミックスの原料混合物を調合する工程において、上記原料混合物中の鉛原料の量を、上記助剤酸化物の酸化鉛からの供給分を減じた量とする。助剤酸化物が誘電体セラミックスを構成する酸化鉛を含んでいるので、原料の調合時に助剤酸化物から供給される分を適量減じて秤量すれば、酸化鉛が焼結体に過剰に残らず、原料コストも低減できる。

## 【 0 0 1 8 】

請求項7の方法は、上記誘電体セラミックスの自己収縮率3%となる温度から収縮完了温度までの間に融点を有する上記助剤酸化物を用いる。内部電極等を形成した成形体を焼成する場合、母材となる誘電体セラミックスの自己収縮率が小さい段階で、助剤酸化物による液相が生成すると、電極材に応力が加わって剥離が生じてしまう。これを防止するには、自己収縮率3%となる温度以上の融点を持つ助剤酸化物を用いるのがよく、かつ収縮完了温度までに液相を形成させることで、効果的に焼成を行うことができる。

## 【 0 0 1 9 】

請求項8の方法は、上記誘電体セラミックスをシート状に成形する際、原料粉または原料粉を仮焼した仮焼成粉に上記助剤酸化物を添加したシートを用いて、これに電極層を印刷、積層し、同時焼成する。導体材料に上記助剤酸化物を共材

として添加すると、液相生成により、電極材に応力が加わって剥離が生じるのを防止する効果が高まる。

#### 【0020】

請求項9の発明は、セラミックスを焼結する際の助剤として用いられる助剤酸化物で、鉛酸化物に、タングステンおよびモリブデンのうち少なくとも1種の酸化物を配合してなり、タングステンおよびモリブデンの合計含有量が0.5モル%より大きく40モル%より小さいものである。

#### 【0021】

PbOと( $\text{WO}_3 + \text{MoO}_3$ )を上記割合で配合した助剤酸化物は、誘電体セラミックスに添加されて、液相生成温度を低くし、低温での焼結を可能とする。また、添加量によって液相生成量を制御できるので、焼成温度の制御が容易で、誘電体性能を損なうこともない。

#### 【0022】

請求項10の助剤酸化物は、鉛酸化物に、タングステンおよびモリブデンのうち少なくとも1種の酸化物を配合した混合物を仮焼してなり、タングステンおよびモリブデンの合計含有量が0.5モル%より大きく40モル%より小さいものである。請求項12の助剤酸化物は、仮焼成によりPbOと( $\text{WO}_3 + \text{MoO}_3$ )が固溶体を形成しており、組成がより均一であるので、セラミックス組成中に分散して所望の温度で液相を形成し、より効果的に焼結を進めることができる。

#### 【0023】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明の低温焼成化誘電体セラミックスは、 $\text{ABO}_3$ 型の誘電体セラミックス組成を有し、Bサイトを1とした時に、Aサイトに0.9モル比以上の鉛を含有する組成物を主成分とするとともに、タングステンおよびモリブデンのうち少なくとも1種を含有する。主成分となる組成物は、具体的には $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ や、その一部をSr、Mn、Y、Nb等の元素と置換したPZT系セラミックスが好適に用いられ、優れた誘電特性を示す。置換元素や各成分元素の配合割合等、具体的な組成は必要な特性に応じて適宜選択することができる。なお、 $\text{ABO}_3$ 型の誘電体セラミックスは、通常、A:

B : O = 1 : 1 : 3 のモル比となるように配合されるが、鉛を含む A サイトの成分の合計が、B サイトを 1 とした時に、1. 0 0 モル比以上となるように、A サイトに鉛を過剰に含有させることもできる。これは、低融点の鉛を過剰にすることで低温での液相の形成を容易にする、また、鉛が蒸発しやすいことから焼成後の組成の変動を防ぐためである。

## 【 0 0 2 4 】

本発明では、P Z T 系セラミックス等の鉛を含有する誘電体セラミックスを、タングステンおよびモリブデンのうち少なくとも 1 種を含有する助剤酸化物を用いて焼結することにより、低温焼成を可能にし、焼成後の密度を  $7.5 \text{ g/cm}^3$  以上とする。低温焼成化の効果を得、かつ優れた誘電特性を維持するには、互いに酸化物の状態で鉛と共晶関係にあるタングステンおよびモリブデンの量を適切に設定する必要があり、具体的には、焼成後の誘電体セラミックス中に含有されるタングステンおよびモリブデンの合計の含有量が、鉛を 1 とした時に 0. 3 7 モル比より小さくなるように、好ましくは、0. 3 0 モル比以下となるようにする。タングステンおよびモリブデンは、焼成時に液相を形成して粒子成長を促し、粒子成長に伴い粒界に押し出されるため、焼成後の組成においては、誘電体セラミックスの粒内よりも粒界において高濃度に配置されている。

## 【 0 0 2 5 】

助剤酸化物は、誘電体セラミックスを焼結する際の助剤として用いられるもので、酸化鉛 ( $\text{PbO}$ ) に酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ ) および酸化モリブデン ( $\text{MoO}_3$ ) のうち少なくとも 1 種を配合してなる。 $\text{WO}_3$  と  $\text{MoO}_3$  の両方を添加してももちろんよい。助剤酸化物中の  $\text{WO}_3$  と  $\text{MoO}_3$  の合計の含有量は、0. 5 モル% より大きく 4 0 モル% より小さい範囲であり、以下の式で表される。

$$\text{PbO}_x + (\text{WO}_3)_y + (\text{MoO}_3)_z$$

ただし、 $x + y + z = 1$ 、 $0. 0 0 5 < y + z < 0. 4$ 、 $y, z \geq 0$

$\text{WO}_3$  と  $\text{MoO}_3$  の合計の含有量が、これ以外の範囲では低融点相の融点が  $980^\circ\text{C}$  以上であり、母材の焼結温度を低下させる効果が得られない。

## 【 0 0 2 6 】

助剤酸化物の調製は、 $\text{PbO}$  と  $(\text{WO}_3 + \text{MoO}_3)$  の配合割合が上記範囲と

なるように、これらの粉末をそれぞれ秤量し、混合すればよい。混合は乾式混合でもよいが、水等に分散させて行う湿式混合がより望ましい。混合後は、通常、反応性を高めるために、ボールミルや媒体攪拌ミル等を用いて粉碎し、混合粉の粒径を微粒化することが望ましいが、粉碎工程は必ずしも必要ではない。好ましくは、粉碎後に、 $270\sim730^{\circ}\text{C}$ で仮焼成を行い、その一部を反応させた仮焼成粉を得て、助剤酸化物とする。仮焼成を行うことで、所望温度で熔融する助剤酸化物固溶体を得、液相析出温度を安定化する効果が得られる。助剤酸化物の仮焼成粉は、さらにボールミルや媒体攪拌ミル等を用いて粉碎し、所望の粒径とする。なお、助剤酸化物は、誘電体セラミックスと混合後、焼成中に仮焼成が進行するため、必ずしも調製段階での仮焼成は行わなくてもよい。

## 【0027】

本発明では、PZT系セラミックス等の鉛を含有する誘電体セラミックスの、低温での焼成を促進するために、上記助剤酸化物を添加配合する。図1は誘電体セラミックスの製造工程図で、助剤酸化物は、(1)の工程で誘電体セラミックスの原料化合物を秤量した後、(2)の工程で混合する際に、同時に添加、混合してもよいが、(3)の混合粉を仮焼成する工程の後に添加すると、仮焼成粉に対する助剤酸化物の量の制御等が容易になるので、より好ましい。誘電体セラミックスの仮焼成は、通常、 $500\sim900^{\circ}\text{C}$ で行い、(4)の工程で得られた仮焼成粉を水、バインダー、分散剤等に分散させ、助剤酸化物の粉碎粉を添加して、混合、粉碎する。助剤酸化物の添加量は、得られた仮焼成粉に対して0.05～20モル%の範囲とし、添加量が0.05モル%未満では、焼結温度を低くする効果が得られず、20モル%を越えると密度が低下する。0.05モル%以上で添加量が多いほど焼結温度を低くすることができるが、6モル%を越えると、強度が低下する傾向にあり、必要な特性を得るために焼成時間が長くなることから、好適には、0.05～6モル%の範囲とすることが好ましい。なお、この添加量は、助剤酸化物を誘電体セラミックスの原料粉に添加する場合も、仮焼成後の組成物に対する割合を基準とする。

## 【0028】

誘電体セラミックスの仮焼成粉と助剤酸化物を混合後、(5)の工程において

、通常の方法で造粒を行い、乾燥した後、(6)、(7)の工程で成形、焼成を行う。助剤酸化物の添加は、(4)の誘電体セラミックスの仮焼成粉の粉碎工程中の他、(5)の造粒工程中に行うこともできる。焼成温度は、助剤酸化物中の  $PbO / (WO_3 + MoO_3)$  比と、助剤酸化物の添加量によるが、通常、大気中で、 $730 \sim 1100^\circ C$  の範囲で行うことが望ましい。また、この時、成形体の周囲に酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ )、ジルコン酸鉛 ( $PbZrO_3$ ) 等の粉末を配置しておくことが望ましく、焼結後に表面に出てきた液相生成物を反応により除去することができる。

## 【0029】

本発明では、 $PbO$  に ( $WO_3 + MoO_3$ ) を所定の割合で配合した助剤酸化物を、PZT系誘電体セラミックスの仮焼成時に添加することで、PZT組成中に所望の低融点液相核が分散する状態とすることができる。この誘電体仮焼成粉と助剤酸化物の混合物を空気中で焼成すると、 $730^\circ C$  以上の所定の温度にて助剤酸化物が融点を迎え、多量の誘電体仮焼成粉の中に液相が微量に存在する状態となる。液相は粒子間で物質移動の経路を提供するものであり、相互に反応して誘電体を生成する。さらに液相は誘電体の粒子成長の促進をし、粒子成長とともに粒界へ押し出されて、別の粒子間に移動する。図2は、 $PbO - WO_3$  系の状態図で、 $PbO$  と  $WO_3$  の配合割合に応じた融点を有し、 $WO_3$  が16.5モル%の時に融点が最も低くなる ( $730^\circ C$ ) ことがわかる。 $WO_3$  を  $MoO_3$  に代えた場合にも同様の傾向が見られる。

## 【0030】

このように、液相が誘電体粒子と接触、反応、粒子成長、移動を繰り返して全体に焼結が進み、 $PbO / (WO_3 + MoO_3)$  比や添加量を調整することで、 $PbO$  の蒸発が生じない所望の低温でPZT系誘電体セラミックスを焼結させることができる。一方、液相は焼結体の表面に達すると、 $ZrO$  と反応して焼結体より取り除かれ、焼結体組成中にほとんど残留しないので、誘電特性への影響が小さい。また、誘電体組成に含まれる  $Pb$  が助剤酸化物から過剰に供給されるため、誘電体原料の秤量工程で、予め、その供給分に相当する  $PbO$  を適量減じて調合すれば、 $PbO$  が過剰に焼結体に残らず、原料コストも抑制されるので有利

である。主成分となる誘電体が Pb を過剰に含む場合には、逆に、PbO を適量増量する。

#### 【0031】

上記のようにして得られる誘電体を圧電トランス等に用いる場合には、助剤酸化物と誘電体の混合粉を所定の形状に成形し、得られた成形体表面に内部電極となる導体材料を印刷形成して、複数積層した後、焼成する。この時、誘電体組成や、助剤酸化物の  $PbO / (WO_3 + MoO_3)$  比、添加量を適宜調整することで、980℃以下の低温焼結が可能であり、導体材料として安価な銀 (Ag 単体) や銀-パラジウム、銅または銅を主成分とする融点が 1083℃以下の銅合金等を使用することができるので、製造コストが低減できる。

#### 【0032】

なお、このように、内部導体を有する積層体を同時焼成する場合、使用する助剤酸化物によっては、焼成後に層間剥離が生じることがある。これは、誘電体の自己収縮率が 3% となる前に、液相核が発生する場合に起こりやすく、不均一な液相核形成によって収縮にムラができ、これが内部導体面に応力を引き起こすためと考えられる。そこで、助剤酸化物を選択する際には、融点が、母材となる誘電体の 3% の自己収縮が完了する温度から収縮完了点となる温度までの間にあるような組成を選ぶとよく、剥離の発生を防止することができる。また、同じ組成の助剤酸化物を、内部導体材料に共材として添加することもでき、剥離の防止効果を高めることができる。

#### 【0033】

##### 【実施例】

助剤酸化物の原料として酸化鉛と酸化タングステンの高純度粉末を用い、配合割合が  $PbO$  83.5 モル% :  $WO_3$  16.5 モル% となるように秤量した。これらを乾式混合した後、大気中、500℃で 2 時間仮焼成することで、 $PbO$  と  $WO_3$  の一部を反応させた助剤酸化物仮焼粉 (化学式:  $Pb_{0.835}WO_{0.165}O_{1.33}$ ) を得た。この助剤酸化物仮焼粉を、次に媒体攪拌ミルにより微粒化、乾燥して反応性を高めた助剤酸化物粉を得た。

#### 【0034】

一方、誘電体セラミックスとしては、最終組成が  $(\text{Pb}_{0.91}\text{Sr}_{0.09})\{\text{Zr}_{0.538}\text{Ti}_{0.452}(\text{Y}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.01}\}\text{O}_3 + 0.5\text{atm}\%\text{Mn}_2\text{O}_3$  となるように、原料となる酸化鉛、酸化ストロンチウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化イットリウム、酸化ニオブ、酸化マンガン等の高純度粉末を秤量した。これら粉末を乾式混合した後、大気中、 $850^\circ\text{C}$ で7時間仮焼成することで、誘電体仮焼成粉を得た。次に、水2.5リットルと分散剤（誘電体仮焼成粉に対して2.5重量%）を予め混合しておき、この混合物中に、誘電体仮焼成粉4.7kgを徐々に混合して誘電体仮焼粉スラリーを得た。この誘電体仮焼粉スラリーを媒体攪拌ミルであるパールミル装置を用いて、混合、粉碎し、粒子径を $0.2\mu\text{m}$ 以下に制御した。

## 【0035】

媒体攪拌ミルで粉碎中の誘電体仮焼粉スラリーに対して、バインダを誘電体仮焼成粉の重量に対して4重量%、離型剤を誘電体仮焼成粉の重量に対して1.9重量%と、上記のようにした得た助剤酸化物を、誘導体仮焼成粉の重量1600gに対して13.5g ( $\text{PbO}_{0.835}\text{WO}_{0.165}\text{O}_{1.33}:0.5\text{モル}\%$ )を混合し、3時間攪拌を行った後、スプレードライヤで乾燥して、誘電体仮焼物の造粒粉を得た。得られた造粒粉を成形装置を用いて、直径20mm、厚み1mmに、荷重 $3.27\text{g}/\text{cm}^2$ で成形することにより、成形体を得た。

## 【0036】

得られた成形体をマグネシアこう鉢にいれ、その周囲にジルコン酸鉛 ( $\text{PbZrO}_3$ ) を適量配置して焼成炉に入れ、大気中、 $950^\circ\text{C}$ で4時間保持して、誘電体焼結体を得た。この焼結体をラップ処理後、銀ペーストを両面に印刷し、 $680^\circ\text{C}$ で電極焼き付けを行った。さらに、外周研磨してサイズを直径13mm、厚み0.5mmとしたものを、シリコンオイル中で $130^\circ\text{C}$ 、0.9kVで30分かけて分極して、誘電体を得た（試料1）。

## 【0037】

得られた誘電体セラミックスは、密度が $7.62(\text{g}/\text{cm}^3)$ であり、圧電定数 $d_{31}$ は $1.51 \times 10^{10}(\text{m}/\text{V})$ であった。助剤酸化物を添加しない母材では、焼成温度 $1050^\circ\text{C}$ で、密度が $7.62(\text{g}/\text{cm}^3)$ 、圧電定数 $d_{31}$ は



1.  $62 \times 10^{10}$  (m/V) であるので、高い焼結密度と圧電特性を保持しつつ、低温焼成が可能になることがわかる。また、誘電体セラミックス中の、タングステンの含有量を調べたところ、 $Pb:W=1:0.0004 \sim 0.0009$  (モル比) であった。測定方法は、

## 【0038】

また、助剤酸化物の原料として  $WO_3$  の代わりに  $MoO_3$  を用いた以外は、同様の方法で助剤酸化物粉 (化学式:  $Pb_{0.835} MoO_{0.165} O_{1.33}$ ) を得た。この助剤酸化物を、同一組成の誘導体仮焼成粉の重量 1600 g に対して 13.5 g (0.5 モル%) を混合し、同様の方法で成形、焼成し、電極焼き付けを行った後、分極して、誘電体を得た (試料 2)。

## 【0039】

得られた誘電体セラミックスは、密度が  $7.64$  ( $g/cm^3$ ) であり、圧電定数  $d_{31}$  は  $1.49 \times 10^{10}$  (m/V) であった。また、誘電体セラミックス中の、モリブデンの含有量を調べたところ、 $Pb:Mo=1:0.0005 \sim 0.0015$  (モル比) であった。以上より、酸化タングステンに代えて酸化モリブデンを採用した場合も、低融点の相を形成して低温焼結を促進する同様の作用・効果が得られることを確認した。

## 【0040】

次に、助剤酸化物の  $PbO$  と  $WO_3$  の配合割合を表 1 に示す範囲で変更し、助剤酸化物の添加量を 3 モル% とした以外は、上記試料 1 と同様の方法で焼成を行って、配合割合と焼結温度の関係を調べて、結果を表 1 に記載した。焼結温度の測定は TMA 分析器によって行った。表 1 に見られるように、 $WO_3$  の配合量が増すにつれて焼結温度が低くなり、 $PbO/WO_3$  が 83/17 付近で最も低温となる。 $WO_3$  の配合割合がこれより多くなると再び焼結温度が上昇する。助剤酸化物の添加によって母材の焼成温度 ( $1050^\circ C$ ) に対する効果を得るには、 $WO_3$  の配合割合が 0.5 モル% より大きく、40% より小さければよいことがわかる。

## 【0041】

【表 1】

誘電体 +3mol%[(PbO)<sub>1-x</sub>+(WO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>] の焼結温度

X	焼結温度(°C)
0	1050
0.005	1050
0.01	1010
0.03	990
0.17	920
0.25	1010
0.3	1030
0.4	1040
0.5	1100
0.665	970

## 【0042】

また、助剤酸化物の PbO と WO<sub>3</sub> の配合割合を PbO : 83.5 モル%、WO<sub>3</sub> : 16.5 モル% で一定とし、誘電体組成への添加量を表 2 のように変更して、上記試料 1 と同様の方法で焼成を行い、母材（添加量 0 モル%）と同等の焼結密度が得られる焼成温度と、圧電特性を測定して表 2、表 3 に示した。表 2 に明らかなように、助剤酸化物を 0.02 モル% 添加すれば、母材より焼成温度を低くする効果が見られ、0.05 モル% の添加で 1000℃ 以下、0.2 モル% の添加で 950℃ 以下での焼成が可能になる。ここで、添加量の増加に伴い焼成温度が低くなるが、表 3 より 20 モル% を越えると焼結密度が 7.50 (g/cm<sup>3</sup>) を下回り大きく低下するので、添加量は 0.05～20 モル% の範囲とするとよいことがわかる。

## 【0043】

また、助剤酸化物の誘電体組成への添加量が 20 モル% の試料（試料 3）と、25 モル% の試料（試料 4）について、それぞれ誘電体組成中の鉛とタングステ

ンの比を測定したところ、試料3はPb:W=1:0.24~0.30モル比、試料4はPb:W=1:0.37~0.40モル比であった。

## 【0044】

以上より、本発明の効果を得るためには、鉛を1とした時のタングステンとモリブデンの合計のモル比が0.37より小さいことが必要であり、好ましくは、タングステンとモリブデンの合計のモル比が0.30以下であるといふ。

## 【0045】

なお、表3より添加量の増加によって圧電定数が低下する傾向にあるが、これは、母材よりも焼成温度が低く粒子成長速度が低下するためと考えられる。このような場合には、焼成時間を長くして粒子成長を促進することができ、例えば、0.5モル%の添加量の場合、表4に示すように、焼成時間を6時間または8時間と長くすることで、母材と同等ないしそれ以上の圧電特性が得られる。

## 【0046】

【表 2】

誘電体 + Ymol%[(PbO)<sub>0.835</sub>+(WO<sub>3</sub>)<sub>0.165</sub>] の特性

Y	密度 (g/cm <sup>3</sup> ) 4H 焼成時	焼結温度 (°C)
0	7.62	1050
0.02	7.6	1020
0.05	7.6	1000
0.1	7.58	960
0.2	7.61	950
0.5	7.62	920
1	7.61	910
1.5	7.56	910
3	7.61	910
6	7.52	910
12	7.52	910
18	7.52	910
20	7.50	910
25	7.47	910

【 0 0 4 7 】

【表 3】

誘電体+Ymol%[(PbO)<sub>0.835</sub>+(WO<sub>3</sub>)<sub>0.165</sub>] の特性

Y	密度 (g/cm <sup>3</sup> ) 4H 焼成時	圧電定数 d <sub>31</sub> × 10 <sup>10</sup> (m/V)	母材
0	7.62	1.62	
0.02	7.6	1.62	
0.05	7.6	1.6	
0.1	7.58	1.58	
0.2	7.61	1.55	
0.5	7.62	1.51	
1	7.61	1.47	
1.5	7.56	1.38	
3	7.61	1.12	
6	7.52	0.64	

【 0 0 4 8 】

【表 4】

焼成時間 (H)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	焼結温度 (°C)	圧電定数 d <sub>31</sub> × 10 <sup>10</sup> (m/V)
6	7.62	950	1.61
8	7.62	950	1.81

【 0 0 4 9 】

さらに、上記試料 1 と同じ方法で誘電体仮焼成粉を調製し、その造粒粉に助剤酸化物を添加して、成形装置を用いて成形することにより、図 4 (a) に示すように、直径 20 mm、厚み 1 mm の円形の成形体シート 2 を 4 ピースと、直径 20 mm、厚み 4 mm の円形の成形体シート 3 を 1 ピース準備し、これらを用いて積層型圧電素子 1 を製作した。その手順を以下に説明する。まず、図 4 (b) に

示すように、4 ピースの成形体シート 2 の上表面に、2 つの印刷パターン 4 A、4 B からなる内部電極を形成して、これらを交互に積層し、圧着した。内部電極材料としては A g ペーストを用い、印刷パターン 4 A を形成したものを成形体 2 A、印刷パターン 4 B を形成したものを成形体 2 B として示した。圧着は、通常の成形プレスにて行った。この積層体を大気中、9 5 0℃にて 時間焼成した後、図 4 (a) に示すように、外部電極 5 A、5 B、5 C を A g ペーストを用いて形成して、積層型圧電素子 1 を得た。その後、図示しないリード線を付与して分極を施し、圧電トランスとして利用できる。

#### 【 0 0 5 0 】

また、別の用途として、図 5 (a) に示す圧電アクチュエータとしても用いることができる。これは、図 5 (c) に示す矩形の成形体シート 1 1、1 2 を、図 5 (d) の如く積層してなり、1 1 3 はダミー部、1 1 2 はバッファ部、1 1 1 を駆動部としている。矩形の成形体シート 1 1 表面には、帯状部 1 1 9 を除いて印刷パターンの異なる電極層 4 1 または電極層 4 2 が印刷形成してある。電氣的接続は、図 5 (b) に示す通り、電氣的並列かつ機械的直列となっている。これに、図 5 (a)、(b) に示されるように、側面電極 5 1、5 2 を塗布し、図示しないリード線を取付け、圧電アクチュエータとして作用させる。

#### 【 0 0 5 1 】

ここで、造粒粉に添加した助剤酸化物の配合を種々変化させた時の、焼成後の層間剥離の有無を表 5 に示した。この際、造粒粉の一次粒子径を 2 種類準備して、それぞれの粒子径での層間剥離の有無を示した。また、各粒子径における収縮率曲線を図 3 に示した。表 5 のように、剥離は助剤酸化物の融点が高いほど、さらに粒子径が大きく低温での収縮率が小さいほど、起きやすくなっている。図 3 から、焼成時には、助剤酸化物による液相核発生前に、誘電体の自己収縮が発生するが、3 %の自己収縮が完了する前に液相が発生すると、不均一な液相核形成（温度分布による）によって収縮に急激なところと緩やかなところが発生し、これが内部導体面に応力を引き起こして剥離を生じさせるといえる。よって、剥離なく焼成するには、図 3 の収縮率曲線において、誘電体の 3 %の自己収縮が完了する温度から収縮完了点となる温度までの範囲に、融点を有する助剤酸化物組成

を、図 2 に示す状態図を基に選択するとよい。内層導体に A g - P d 導体を使用した場合、一般的に焼成温度は 9 8 0 ° C 程度であり、従って、この場合の助剤酸化物の選択範囲は、9 8 0 ° C 以下、つまり、0 . 5 モル % から 4 0 モル % となっている。

【 0 0 5 2 】

【表 5】

原料 粒径 (μm)	助剤酸化物 融点 (°C)	830	730	800	900
	組成 PbO/WO <sub>3</sub>	90/10	83.5/16.5	78/22	70/30
1.22	ハクリの有無	△	×	△	○
	溶融開始時の 自己収縮率 (%)	2.5	0	1.6	6.2
0.54	ハクリの有無	○	×	○	○
	溶融開始時の 自己収縮率 (%)	3.8	1.4	3.2	8.2

○ : ハクリなし  
 △ : ハクリ 5 % 以下  
 × : ハクリ 5 % 以上

【 0 0 5 3 】

このように、適切な助剤酸化物を選択することにより、母材性能を低下させることなく、低温焼成を可能にし、しかも積層体の層間剥離を防止して、高性能の誘電体素子を得ることができる。さらに、同じ組成の助剤酸化物を、内部導体材料に添加して、同様の積層型圧電素子 1 を製作したところ、剥離の発生率をより低くすることができた。

【 0 0 5 4 】

なお、上記実施例では、内部導体に A g を使用したが、C u を主成分とする導体を用いることもでき、同様の効果が得られる。C u を内部導体として、同様の積層型圧電素子 1 を製作した実施例を以下に示す。

【 0 0 5 5 】

まず、上記試料 1 と同様の方法で、誘電体セラミックスに添加される助剤酸化物粉を調製した（化学式： $\text{Pb}_{0.835} \text{WO}_{0.165} \text{O}_{1.33}$ ）。同様に、誘電体セラミックスとして、最終組成が  $(\text{Pb}_{0.91} \text{Sr}_{0.09}) \{ \text{Zr}_{0.538} \text{Ti}_{0.452} (\text{Y}_{0.5} \text{Nb}_{0.5})_{0.01} \} \text{O}_3 + 0.5 \text{ atm} \% \text{Mn}_2 \text{O}_3$  となるように、原料粉末を混合、仮焼成して誘電体仮焼成粉を得、これをスラリー化した誘電体仮焼粉スラリーに対して、上記助剤酸化物を 0.5 モル% 添加、混合した（誘電体仮焼成粉 1600 g に対して 13.5 g）後、スプレードライヤで乾燥して、誘電体仮焼物の造粒粉を得た。

## 【0056】

得られた造粒粉に、溶媒、バインダ、分散剤等を添加して、一昼夜ボールミル装置にて、微粒化、混合した後、真空脱泡した。その後、ドクターブレード装置により、ブレード間隔  $125 \mu\text{m}$  でグリーンシートに成形した。グリーンシートは  $80^\circ\text{C}$  で乾燥した後、シートカッターで  $100 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$  に切断し、同一形状の所定枚数のグリーンシートを得た。

## 【0057】

次いで、CuO ペースト（CuO 含有量 50 重量%、CuO 比表面積  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ）1800 g に対して三井金属（株）製（1050YP）Cu 粉：1.11 g および共粉：0.09 g を添加した後、遠心力攪拌脱泡装置により混合して、電極ペーストを調製した。共粉は、誘電体材料と同じ組成か、誘電体材料の成分の一部からなる粉体で同じ組成の粉体で、電極層と誘電体層の接着強度を向上する目的および電極層と誘電体層との収縮を合わせ込む目的に添加される。

## 【0058】

この電極ペーストを、スクリーン印刷装置により、各グリーンシートの上表面に  $5 \sim 8 \mu\text{m}$  の厚みで、所定の印刷パターンにて印刷した後、 $130^\circ\text{C}$  で 1 時間乾燥した。さらに、電極印刷したグリーンシートを 20 枚（および上下 3 層づつダミー用シートとして電極印刷していないグリーンシートを積層）積層して、シート加圧用治具に固定し、 $120^\circ\text{C}$  で 10 分間、 $80 \text{ kg}/\text{m}^2$  で熱圧着してマザーブロックを得た。熱圧着したマザーブロックは、シートカッターで  $9 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$  に切断した。



## 【 0 0 5 9 】

なお、本実施例では、マザーブロックを  $9\text{ mm} \times 9\text{ mm}$  に切断したが、 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  以上であれば、本発明を適用して効果を得ることが可能である。また、積層枚数を 20 枚としたが、枚数は任意とすることができる。

## 【 0 0 6 0 】

次に、ラミネート装置にて、 $120^\circ\text{C}$  で 10 分間、 $160\text{ kg/m}^2$  で再び熱圧着して、図 6 (a) に示す誘電体シート 61 と内部電極層 7 の積層体ユニット 62 を得た。ここで、内部電極層 7 は、右側面に電極が露出する印刷パターンの電極層 71 と、左側面に電極が露出する印刷パターンの電極層 72 が交互に位置するように配置される。この積層体ユニット 62 を 20 個積層し、ラミネート装置にて、 $80^\circ\text{C}$  で 10 分間、 $500\text{ kg/m}^2$  で再び熱圧着することにより、図 6 (b) に示す誘電体シート 61 と内部電極層 7 の積層体 6 を得た。

## 【 0 0 6 1 】

得られた積層体 6 の上下に、図 7 (a) に示すように、気孔率 20 % の  $\text{MgO}$  板 81 ( $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ ) を配置した状態で、 $\text{MgO}$  こう鉢にいれ、図 7 (b) に示す脱脂パターンに従って温度制御して (脱脂最高温度  $500^\circ\text{C}$ )、大気中で脱脂を行った。

## 【 0 0 6 2 】

脱脂した積層体 6 は、図 8 の還元処理パターンに従い、還元処理を行った。この時、 $\text{Ar}-\text{H}_2$  (1 %)  $5000\text{ ml}$  および  $\text{O}_2$  (pure)  $6.5 \sim 6\text{ ml}$  を含む雰囲気中で、還元時酸素分圧を、炉外酸素分圧で管理して、 $1 \times 10^{-23.5}\text{ atm}$  となるように制御した。また、処理温度 (最高温度) は約  $350^\circ\text{C}$  とし、この温度で 12 時間保持した。また、上記脱脂工程と同様に、積層体 1 の上下に  $\text{MgO}$  板 81 を配置して、こう鉢に入れて還元処理を行った。

## 【 0 0 6 3 】

なお、還元処理時の雰囲気は、炉外酸素分圧で  $1 \times 10^{-14} \sim 1 \times 10^{-25}\text{ atm}$  を実現できれば、ガスの濃度および処理量はその限りではない (この時、炉内に投入する実質的な  $\text{H}_2$  と  $\text{O}_2$  の比は、 $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 50 : 50 \sim 50 : 5$ 。

5)。処理温度は、305～400℃、保持時間は、0.25～16時間の間であればよい。

#### 【0064】

還元処理を行った積層体6を、MgOこう鉢中に入れ、還元雰囲気で焼成した。この際の治具構成は、図9(a)、(b)に示すようにし、積層体6の上下に、MgO板81(15×15mm×1mm)およびスペーサとしてコーゼライトハニカム体83をそれぞれ配置し、最上部には、MgO重り82(1～10g)を設置した。MgO重り82の外形は、MgO板81とほぼ同じとした。さらに、図9(c)のように、高温時に積層体6からPbOが蒸発して組成が変動するのを防止するため、こう鉢の底面外周部にジルコン酸鉛(PbZrO<sub>3</sub>)84を適量(合計で32g)配置した。

#### 【0065】

上記のように積層体6を配置したこう鉢を、図10に示すような、還元雰囲気焼成可能な炉に入れ、図11に示す温度・雰囲気パターンに従って還元焼成を行った。図10のように、炉室には、CO<sub>2</sub>(pure)、Ar-CO(10%)およびO<sub>2</sub>(pure)を導入するための配管が接続されており、それぞれマスフローコントローラで流量調整可能となっている。

#### 【0066】

図11(a)に示す温度・雰囲気パターンで昇温して、焼成温度約950℃、炉内酸素分圧 $1 \times 10^{-6}$  atmで、約4時間保持して、誘電体焼結体を得た。このようにして、還元焼成を行った時のプロファイルは、図11(b)に示すようになり、温度・酸素分圧一定時において、目標値xに対して $10^y$  ( $y = x \pm 0.3$ ) atm以内の安定した雰囲気が実現できた。

#### 【0067】

なお、図11(a)の温度・雰囲気パターンに限らず、500℃以上では、図11(c)に示す温度-分圧範囲内で還元焼成を行うこともでき、図のように、PbOが還元されず、Cuが酸化されない酸素分圧範囲を、焼成温度に応じて設定することで、同様の効果が得られる。この時、CO<sub>2</sub>:CO:O<sub>2</sub>=5000:500~0:20~0の比で炉中に投入されることが望ましい。また、昇温速

度については、300～20℃／時間の範囲とすることが望ましい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

誘電体セラミックスの製造工程図である。

【図 2】

PbO-WO<sub>3</sub> 二元系状態図である。

【図 3】

誘電体の焼成時の収縮率曲線を示す図である。

【図 4】

(a) は本発明の誘電体を用いた積層型圧電素子の概略構成図、(b) は (a) の分解斜視図である。

【図 5】

(a) は本発明の誘電体を用いた圧電アクチュエータの全体斜視図、(b) は圧電アクチュエータの電氣的接続を示す概略構成図、(c) は圧電アクチュエータを構成するシートの正面図、(d) は圧電アクチュエータの分解斜視図である。

【図 6】

(a) は積層体ユニット、(b) は積層体ユニットを重ねて得た積層体の概略構成を示す斜視図である。

【図 7】

(a) は脱脂工程における治具構成を示す展開斜視図、(b) は脱脂処理温度パターンを示す図である。

【図 8】

還元処理温度パターンを示す図である。

【図 9】

(a) は焼成工程における治具構成を示す斜視図、(b)、(c) は (a) の展開斜視図、側面図である。

【図 10】

焼成工程における焼成炉構成と配管系統を示す図である。

【図 1 1】

(a) は目標とする温度・酸素分圧パターンを示す図、(b) は実際の温度・酸素分圧パターンを示す図、(c) はCuの酸化およびPbOの還元が生じる温度-酸素分圧の関係を示す図である。

【符号の説明】

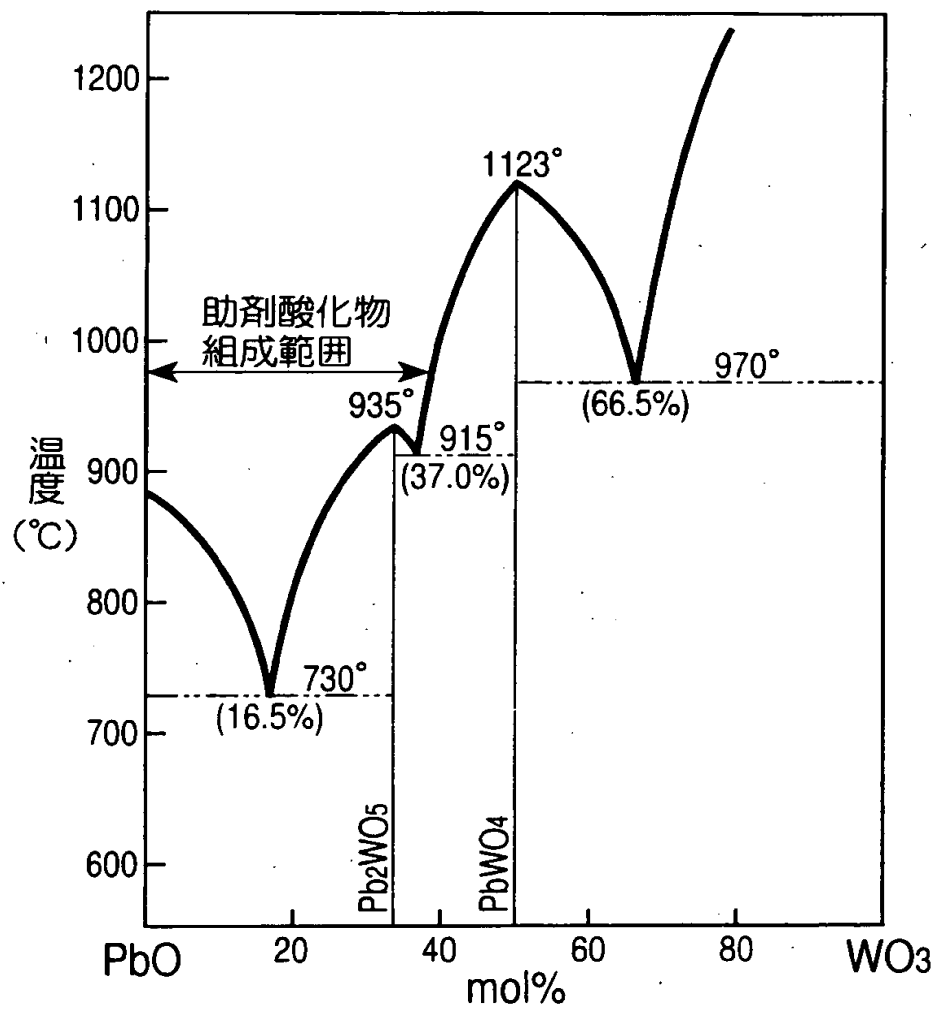
- 1 積層型圧電素子
- 2、2 A、2 B 成形体シート
- 3 成形体シート
- 4 A、4 B 印刷パターン
- 5 A、5 B、5 C 外部電極

【書類名】 図面

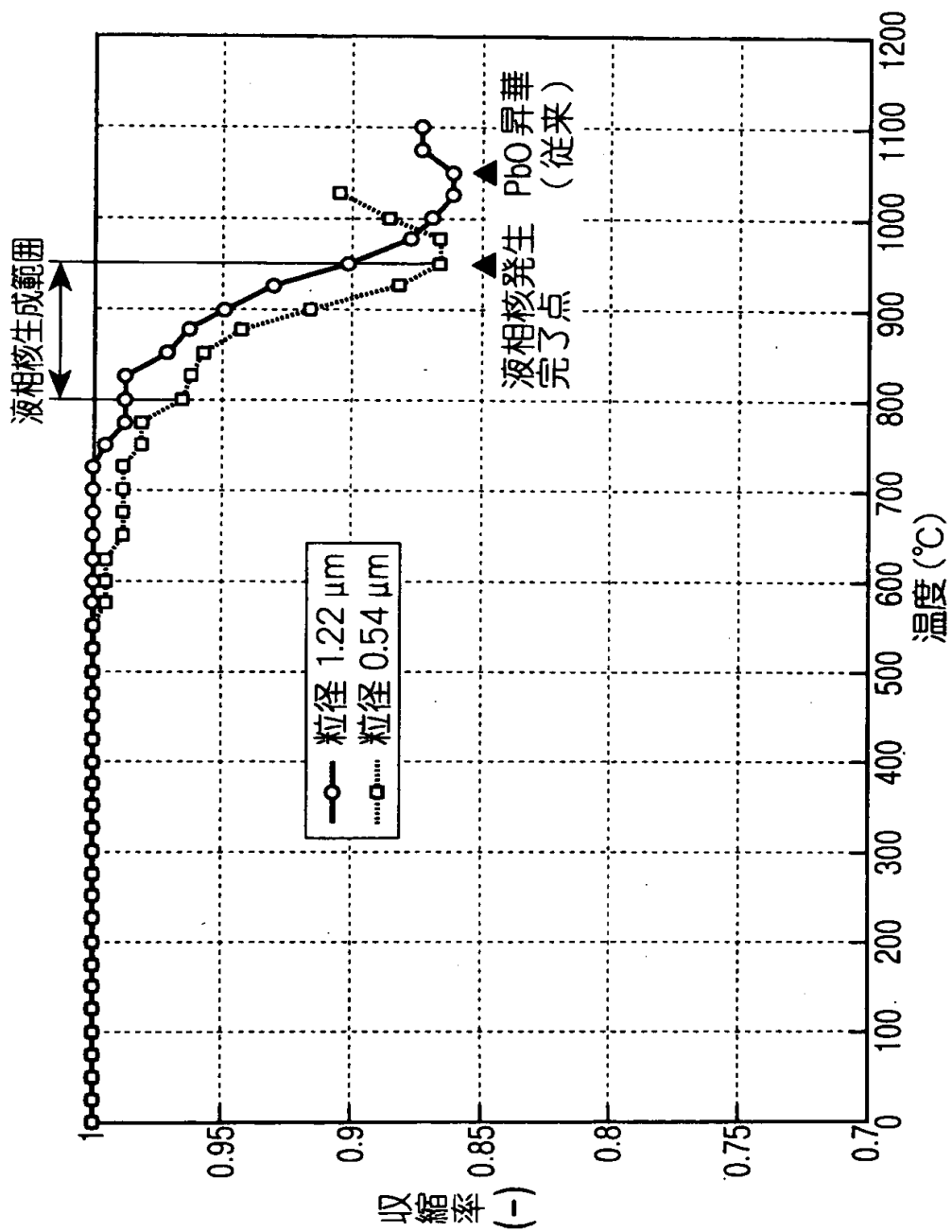
【図 1】



【図 2】

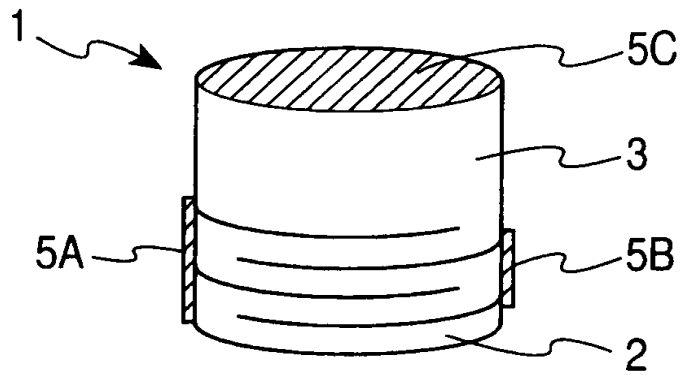


【図 3】

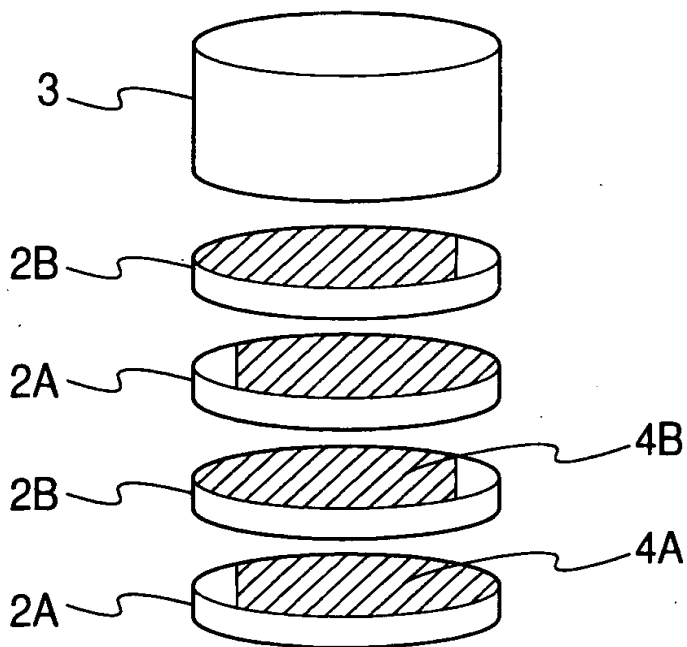


【図 4】

(a)



(b)

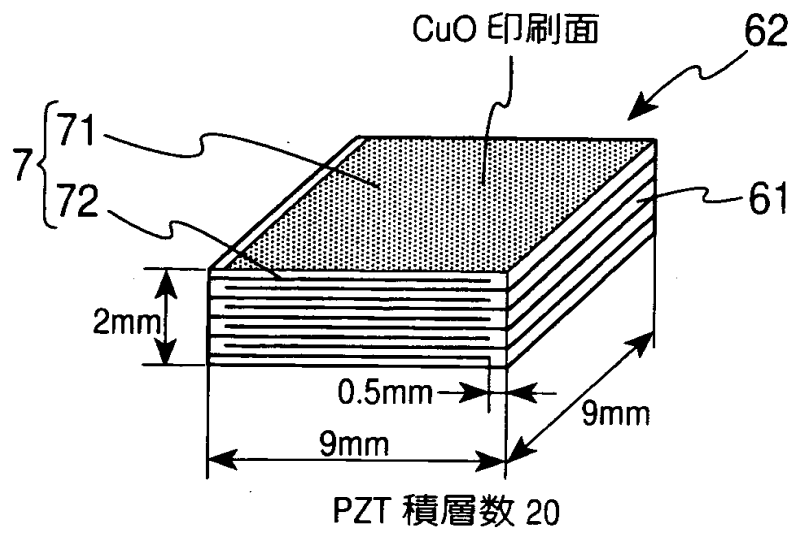




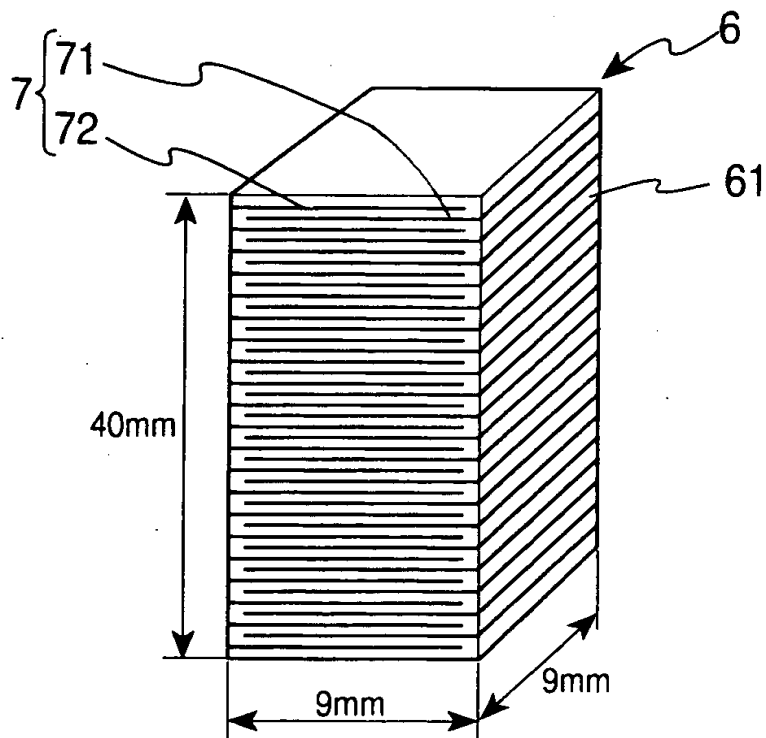


【図 6】

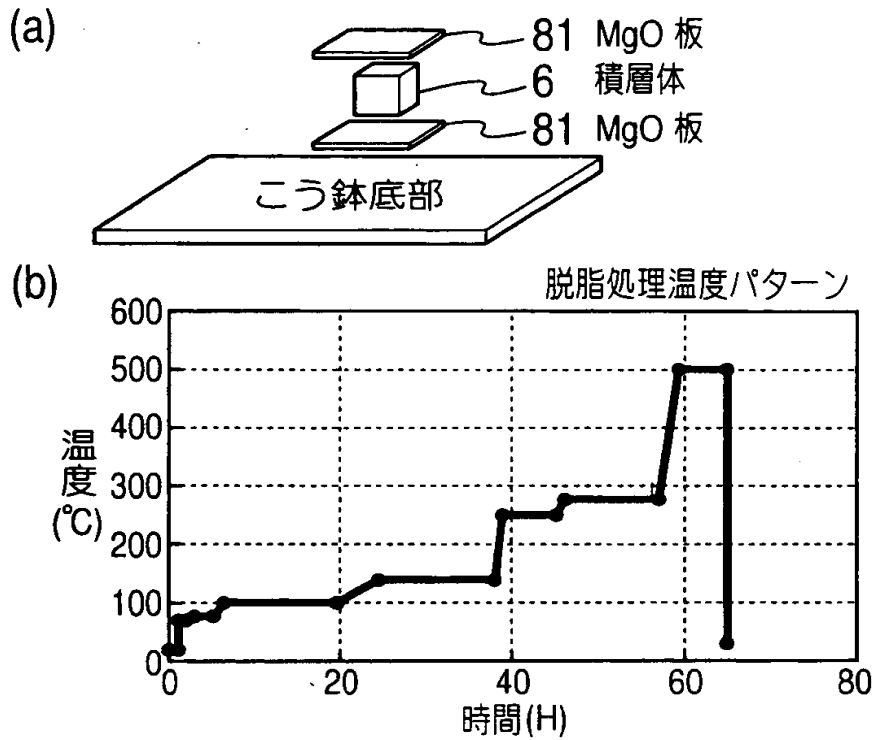
(a)



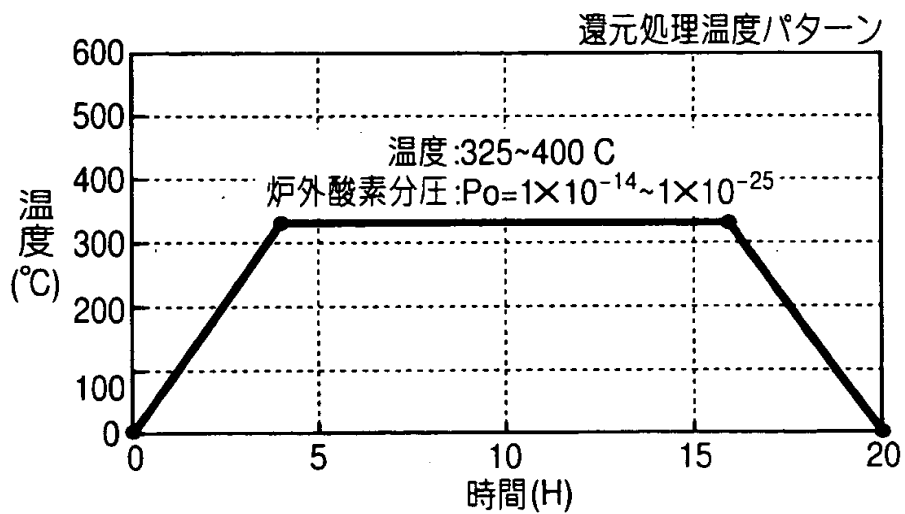
(b)



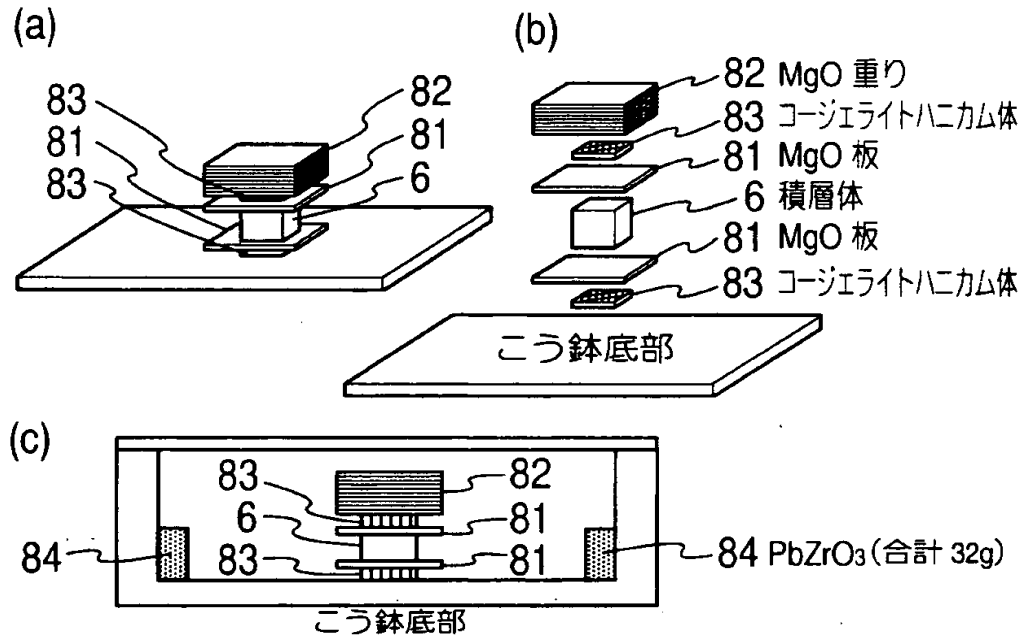
【図 7】



【図 8】

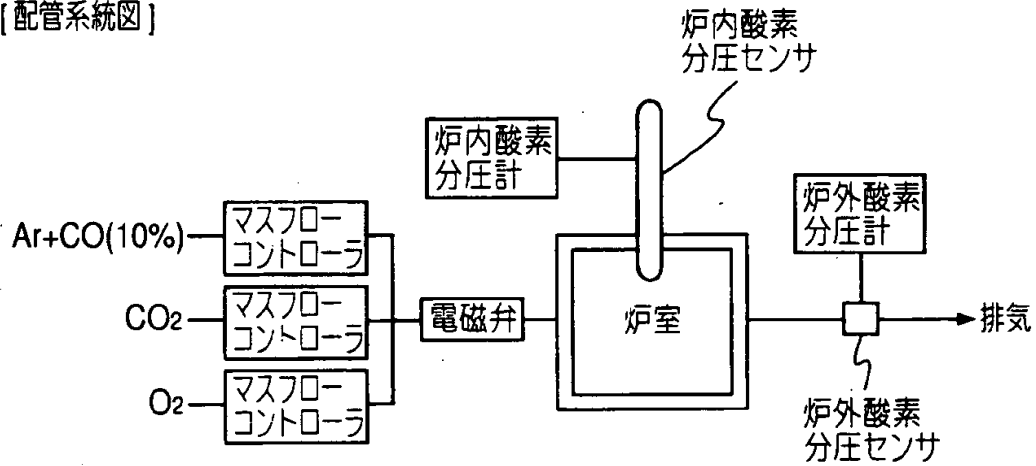


【図 9】

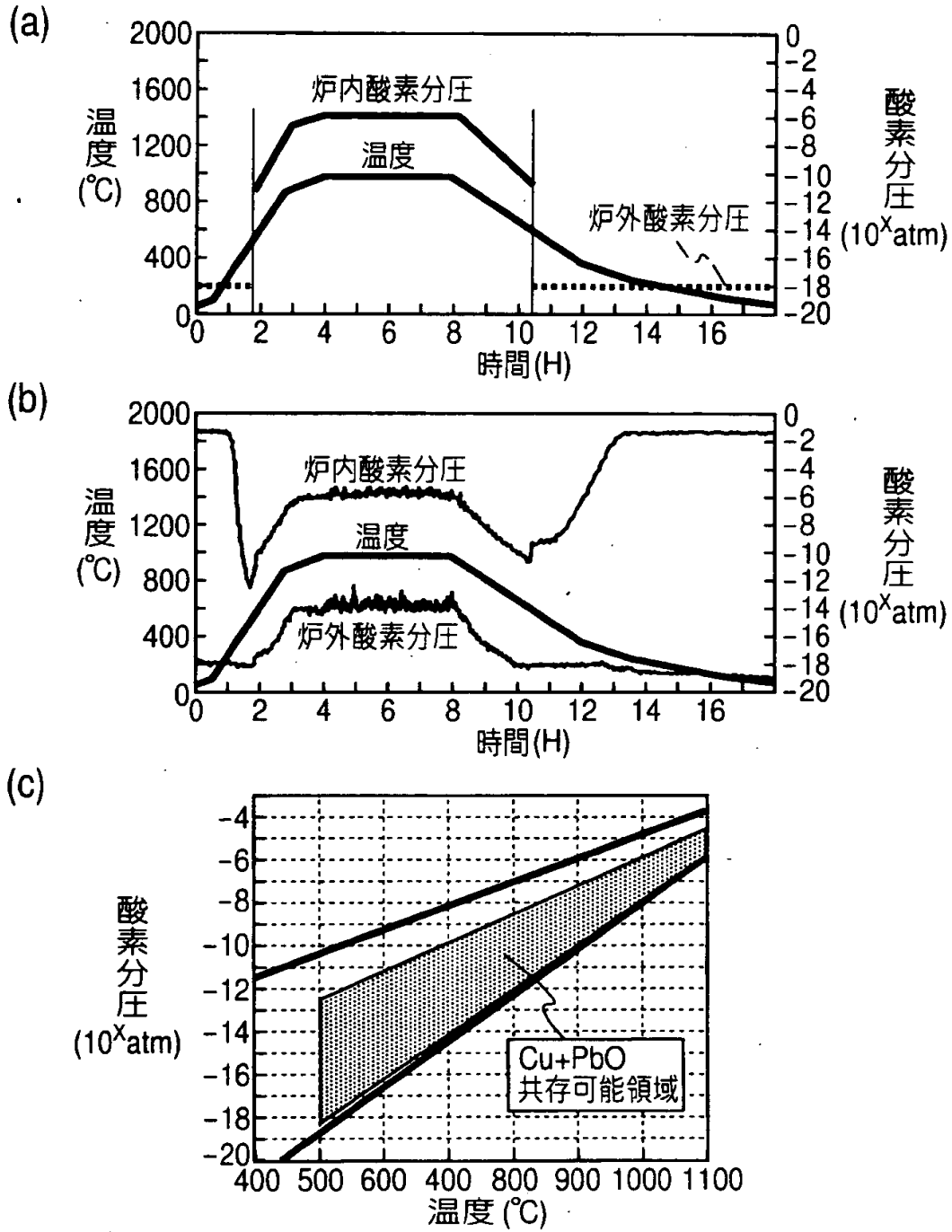


【図 1 0】

〔配管系統図〕



【図 1 1】

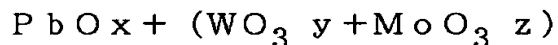


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 P Z T系誘電体セラミックスを所望の低温で焼成可能とし、かつ母材の性能が損なわれることを防止する。

【解決手段】  $ABO_3$  型の誘電体セラミックス組成を有し、Bサイトを1とした時に、Aサイトに0.9モル比以上の鉛を含有する組成物を主成分とする誘電体セラミックスの原料混合物または仮焼物に、助剤酸化物として、



ただし、 $x + y + z = 1$ 、 $0.005 < y + z < 0.4$ 、 $y, z \geq 0$

を0.05モル%～20モル%の割合で添加配合し、混合、成形、焼成する。焼成体中のタングステンとモリブデンの合計の含有量は、鉛を1とした時に0.098モル比より小さく、焼成後の密度は $7.5 \text{ g/cm}^3$ 以上となる。助剤酸化物は仮焼成粉中に分散して、所望の温度で液相を形成して焼成を促進し、低温焼成を可能にする。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004695]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地  
氏 名 株式会社日本自動車部品総合研究所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日 1996年10月 8日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地  
氏 名 株式会社デンソー